

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-320605

(43)Date of publication of application : 24.11.1999

(51)Int.Cl.

B29C 45/14  
// B29K 59:00  
B29K 75:00  
B29K101:12  
B29L 31:30

(21)Application number : 10-132178

(71)Applicant : POLYPLASTICS CO

(22)Date of filing : 14.05.1998

(72)Inventor : TAKAYANAGI TOKUEI

## (54) COMPOSITE MOLDED PRODUCT AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To readily obtain high interfacial bonding strength, high rigidity, good slidability, chemical resistance, fatigue resistance or the like by avoiding a skin layer on a surface of a primary molding in the contact surface of the primary and secondary moldings.

SOLUTION: A crystalline resin material A is pre-molded to form a primary molding, to which a thermoplastic resin material B is secondarily injection-molded and fused therewith, so as to integrate both of them. The joining surface of the primary-side resin material is subjected to a flame treatment or a hot air treatment, and a portion or all of the surface layer of the joining surface is melt-treated, e.g. by being re-melted, gradually cooled and solidified, thereby substantially avoiding the skin layer of the surface. The flame treatment or hot air treatment is readily applied to only the joining surface of the primary molding, e.g. by applying the hot air at a high temperature to a cavity after the primary molding is provided in the secondary mold which is then closed. The molding method is most preferably an injection molding.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-320605

(43) 公開日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 2 9 C 45/14

B 2 9 C 45/14

// B 2 9 K 59:00

75:00

101:12

B 2 9 L 31:30

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-132178

(22) 出願日

平成10年(1998) 5月14日

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72) 発明者 高柳 徳栄

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 複合成形品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 硬質材料と軟質材料との組み合わせにおける密着性に優れ、自動車や電気・電子分野の各種機器部品に好適な複合成形品を提供する。

【解決手段】 結晶性樹脂(A) からなる一次成形品に熱可塑性樹脂(B) を二次成形し一体的に成形した複合成形品であって、一次成形品と二次成形品の接触面において、一次成形品の表面にスキン層が実質的に認められず、融着強度の高い複合成形品。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性樹脂(A) からなる一次成形品に熱可塑性樹脂(B) を二次成形し一体的に成形した複合成形品であって、一次成形品と二次成形品の接触面において、一次成形品の表面にスキン層が実質的に認められないことを特徴とする複合成形品。

【請求項2】 結晶性樹脂(A) がポリアセタール樹脂である請求項1記載の複合成形品。

【請求項3】 熱可塑性樹脂(B) が熱可塑性エラストマーである請求項1又は2記載の複合成形品。

【請求項4】 熱可塑性樹脂(B) が熱可塑性ポリウレタンである請求項1又は2記載の複合成形品。

【請求項5】 結晶性樹脂(A) からなる一次成形品の表面の全面ないし一部を熔融処理をした後に熱可塑性樹脂(B) を二次成形することを特徴とする、二重成形又は二色成形法により一体的に成形されてなる複合成形品の製造方法。

【請求項6】 一次成形品の接合面表面が熔融状態もしくは高温状態であるうちに二次成形する請求項5記載の複合成形品の製造方法。

【請求項7】 熔融処理が、火炎(フレイム) 処理である、請求項5又は6記載の複合成形品の製造方法。

【請求項8】 熔融処理が、一次成形品を二次成形金型に装着し、金型を閉じた後、高温の熱風をキャビティ内に送り込むことによる、請求項5又は6記載の複合成形品の製造方法。

【請求項9】 結晶性樹脂(A) がポリアセタール樹脂である請求項5～8の何れか1項記載の複合成形品の製造方法。

【請求項10】 熱可塑性樹脂(B) が熱可塑性エラストマーである請求項5～9の何れか1項記載の複合成形品の製造方法。

【請求項11】 熱可塑性樹脂(B) が熱可塑性ポリウレタンである請求項5～9の何れか1項記載の複合成形品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は剛性の高い部分と柔軟な部分を有する複合成形品およびその製造方法に関し、自動車外板の締結部品や一部にソフト間のある部品等、成形品の一部に剛性の高い部分と柔軟な部分とを要する各種機器部品に好適な複合成形品を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 結晶性樹脂、中でも特にポリアセタール樹脂はその機械的強度、耐薬品性、摺動性に優れコストも比較的安いことから代表的なエンジニアリングプラスチックとして自動車、電気・電子部品等の広汎な用途に使用されているが、近年、自動車、電気・電子部品には多種の特性が求

められて来ている。しかし、かかるポリアセタール樹脂は一般に剛性が高く、またこれを変性することにより柔軟性を付与することが可能であるが、何れもそのままではその成形品の一部分が高い剛性を要し、他の部分に柔軟性を要するような一体成形品を得ることは出来ない。その特性付与手法の1つとして異質材料を組み合わせた複合成形部品が開発されている。一般に2種の材料を一体的に成形する方法としては、樹脂の一次側成形品上に異材質樹脂を二次成形してその界面を融着固定させる二重成形法により部分的に異なる特性を有する複合成形品を得ることが知られているが、高結晶性であるポリアセタール樹脂を一次側成形品として使用した複合成形品では一次側の樹脂と二次側の樹脂の界面の融着が不充分であり、外力によって剥離しやすく、使用上一体成形品としての機能を満足しないことが多い。両樹脂の界面の融着強度を補う目的で一次側成形品にアンダーカットや貫通孔を設ける等メカニカルなアンカー効果を有する形状構造を設けたり、一次成形品に接着剤を塗布する等の工夫が見られるが、形状が複雑化したり、工程が煩雑化して経済的にも不利であり、又、生産効率の面でも望ましくない。特にポリアセタール樹脂は高い結晶性を有するため、異材質材料間の接合強度において複合成形品をメカニカルなアンカー効果を有する形状構造を設けず、界面の融着強度だけで高い接合強度を得ることは至難であった。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、結晶性樹脂を主体とする樹脂材料(A) の持つ高剛性、良摺動性、耐薬品性、耐疲労性、ローコスト性と、特に熱可塑性樹脂(B) を熱可塑性エラストマーとした場合の柔軟性、ソフトタッチ感、透明性を合わせ持つ複合成形品を、特に一次成形品にアンダーカットや貫通孔を設ける等のメカニカルなアンカー効果を有する形状構造を設けたり、一次成形品に接着剤を塗布する等の工程をかけることなく、接合部の融着強度の高い複合成形品を経済的に効率よく得るべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、結晶性樹脂(A) からなる一次成形品に熱可塑性樹脂(B) を二次成形し一体的に成形した複合成形品であって、一次成形品と二次成形品の接触面において、一次成形品の表面にスキン層が実質的に認められないことを特徴とする複合成形品、及びその製造方法である。

## 【0004】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の複合成形品の構成材料及びその製造方法について詳しく説明する。本発明の複合成形品を多重成形法により製造するにあたり、一次成形品としては結晶性樹脂(A) からなる成形品が用いられる。かかる一次成形品は、一般的には結晶性樹脂の非強化タイプを用い、公知の成形手段で成形することにより容易に得ることができる。また、かかる結晶性樹脂をベースとしたエラストマー充填タイプも本発明におけ

る一次成形品として使用できる。一次成形品の形成に用いることができる結晶性樹脂材料(A)として使用される樹脂は融点が比較的低く、かつ熱安定性に優れ、望ましくは結晶化度の低いコポリマータイプが好ましい。樹脂材料(A)としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアセタール、ポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートやこれらを主成分とするコポリマー等が用いられる。

【0005】次に、本発明の複合成品品を得るため、上記一次成形品に対して二次的に射出成形される熱可塑性樹脂(B)としては特に限定はされないが、熱可塑性エラストマーが好ましく用いられる。中でも特にポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系の熱可塑性エラストマーが好ましい。また、熱可塑性エラストマーはその硬さがJISのA硬度において、90A以下が好ましい。

【0006】又、本発明の成形品を構成する樹脂材料(A)、(B)には無機充填剤を配合することが出来る。かかる充填剤は、機械的強度、耐熱性、寸法安定性、電気的性質等の性能に優れた性質を得るためには配合することが好ましく、特に剛性を高める目的で有効である。これは目的に応じて繊維状、粉粒状又は板状の充填剤が用いられる。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、更にステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機質繊維状物質が挙げられる。特に代表的な繊維状充填剤はガラス繊維である。尚、ポリアミド、フッ素樹脂、アクリル樹脂などの高融点有機質繊維状物質も使用することができる。一方、粉粒状充填剤としてはカーボンブラック、黒鉛、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラス粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレイ、硅藻土、ウォラストナイトの如き硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他炭化硅素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。又、板状充填剤としては、マイカ、ガラスフレーク、各種金属箔等が挙げられる。これらの無機充填剤は1種又は2種以上併用することができる。繊維状充填剤、特にガラス繊維又はカーボン繊維と、粒状又は板状充填剤の併用は特に機械的強度と寸法精度、電気的性質等を兼備する上で好ましい組み合わせである。無機充填剤の添加量は樹脂材料(A)、(B)全量に対し夫々40重量%以下である。これより多いと成形加工性や靱性を害し好ましくない。特に好ましくは30重量%以下である。

【0007】尚、本発明において使用する樹脂材料(A)及び(B)は何れか一方又は両方にその目的に応じ所望の特性を付与するため、両者の融着性に影響を与えない範

囲で、一般に熱可塑性樹脂に添加される上記以外の公知の物質、すなわち、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の各種安定剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤、染料や顔料等の着色剤、潤滑剤、可塑剤及び結晶化促進剤、結晶核剤、離型剤、界面活性剤、帯電防止剤等を任意の組み合わせで配合することも勿論可能である。

【0008】本発明の複合成品品は、上記(A)、(B)の少なくとも2種の樹脂材料を使用して、いわゆる多重成形法により成形される。成形方法としては射出成形、圧縮成形その他の成形法が適用されるが一般には射出成形が好ましい。

【0009】本発明においては、結晶性樹脂材料(A)を予め成形して一次成形品とし、次いでこれに熱可塑性樹脂材料(B)を二次的に射出成形して融着し一体化するものであり、かかる一次側樹脂材料の接合面に火炎(フレイム)処理又は熱風処理を行い、接合面の一部または全面の表層を再熔融徐冷固化させることなどの熔融処理によって、表面のスキン層が実質的に認められない状態にすることにより始めて融着強度の高い複合成品品を得ることができる。

【0010】ここで、スキン層とは、結晶性樹脂成形品の表面近くに見られる層状の領域である。スキン層は、表面から垂直方向にマイクロームなどで薄片試料を作成し、これを偏光顕微鏡で観察することにより確認できる。後述する図4では、表面から中心に向かって球晶が判別困難な層状の領域があり、この領域がスキン層である。また、熔融処理とは、結晶性樹脂成形品の表面を加熱し、部分的に樹脂を熔融もしくは軟化させることで固化した際にスキン層が観察されなくする処理のことを言う。部分的に樹脂を熔融後は、直ちに二次成形を行ってもよいし、固化させた後、二次成形を行ってもよい。要は、二次成形品における一次成形品表面にスキン層が実質的に認められないことが必要である。

【0011】本発明の複合成品品の一次成形品の火炎(フレイム)処理又は熱風処理は、例えば、一次成形品を二次成形金型に装着、金型を閉じた後、高温の熱風をキャビティ内に送り込む等により、一次成形品の接合面のみを容易に行うことができる。

【0012】二次側樹脂を射出成形する場合には、熱処理された一次成形品表面は熔融状態にあっても、高温に保たれていても、冷却固化していてもかまわない。

【0013】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1、比較例1～3

下記する樹脂材料(A)及び(B)を用い、一次成形品に対し表3に示す処理を行い、次いで二次成形することにより複合成品品を作成し、その密着強度の評価を行った。結果は表3に示す。

樹脂材料(A)

POM: ポリアセタール樹脂 (ポリプラスチック  
(株) 製、ジュラコンM90) 樹脂材料(B)

PUR: 熱可塑性ポリウレタン樹脂 (アジペート系、硬  
度JIS A80)

密着強度は以下の如く評価した。

〔密着強度評価法〕一次成形品として厚さ 1/8 インチの  
燃焼試験片を成形した。次にこの成形片を 1/4 インチ燃  
焼試験片の金型キャビティに装着した後、二次側樹脂材  
料として示した樹脂を二次材として、二次成形を行い、  
図 1 (a) に示す 2 層に重なった形の複合成品品を得た。  
尚、複合成品品の密着強度 (引張強さ、引張伸び) は、  
引張試験機を用いて 90° 剥離強度 (図 1 (b)) を測定す  
ることにより評価した。試験結果を表 1 に示す。〈成形  
条件〉

成形機: 日鋼 J75 SS II-A

一次側成形条件

【0014】

【表 1】

項 目	単 位	設定値
成形温度	℃	190
金型温度	℃	40
射出速度	mm/sec	5
保圧力	Mpa	59.0
保圧時間	sec	18
冷却時間	sec	15
スクリュー回転数	rpm	100
背圧	Mpa	4.9

【0015】二次側成形条件

【0016】

【表 2】

項 目	単 位	設定値
成形温度	℃	210
金型温度	℃	40
射出速度	mm/sec	19
保圧力	Mpa	49.0
保圧時間	sec	30
冷却時間	sec	40
スクリュー回転数	rpm	100
背圧	Mpa	4.9

【0017】

【表 3】

	前処理	剥離荷重 (kg)
比較例 1	無し	0.1
比較例 2	60番サンドペーパーで表面粗化	0.4
比較例 3	コロナ放電処理	0.2
実施例 1	表面溶融後 140℃ 予熱	0.8

【0018】実施例 2～3、比較例 4～5

上記樹脂材料 (A) 及び (B) を用い、一次成形品に対し表  
6 に示す処理を行い、次いで二次成形することにより複  
合成品品を作成し、その密着強度の評価を行った。結果  
は表 6 に示す。

〔密着強度評価法〕一次成形品として厚さ 1/8 インチの  
燃焼試験片を成形した。次にこの成形片を中央部から半  
分に切断し、流動末端面を接合面とするように再度 1/8  
インチ燃焼試験片の金型キャビティに装着した後、二次  
側樹脂材料として示した樹脂を二次材として、二次成形  
を行い、図 2 に示す中央部に接合部を持つ複合成品品を  
得た。尚、複合成品品の密着強度 (引張強さ、引張伸  
び) は、引張試験機を用いて測定した。引張り試験は速  
度=20mm/minにて行った。

〈成形条件〉

成形機: FANUC AUTOSHOT MODEL  
50B

一次側成形条件

【0019】

【表 4】

項 目	単 位	設定値
成形温度	℃	190
金型温度	℃	40
射出速度	mm/sec	17
保圧力	Mpa	49.0
保圧時間	sec	20
冷却時間	sec	10
スクリュー回転数	rpm	100
背圧	Mpa	4.9

【0020】二次側成形条件

【0021】

【表 5】

項 目	単 位	設定値
成形温度	℃	210
金型温度	℃	40
射出速度	mm/sec	1
保圧力	Mpa	49.0
保圧時間	sec	25
冷却時間	sec	40
スクリュー回転数	rpm	100
背圧	Mpa	4.9

【0022】

【表 6】

	処 理 条 件	引張強度 (MPa)
比較例 4	無処理	0.7
比較例 5	UV処理 (60sec)	—
実施例 2	キャビティ内で熱風処理 (300℃、60sec)	3.0
実施例 3	火炎 (フレイム) 処理 (バーナーで10sec)	3.0

【0023】実施例3の試験後、一次側成形品の接合部断面の偏光顕微鏡による構造観察結果である写真を図3として示す。無処理の場合（比較例4）である図4の写真と比較して、スキン層がなくなり、表面まで微細な結晶層が形成されていることが確認できる。

【0024】

【発明の効果】本発明では、一次成形品接合部の表層を一度熔融後、徐冷させるなどして、実質的にスキン層が認められない状態にすることによって、通常の成形温度条件下でアンカー形状を設けたり、接着剤を使用することなく、従来の二重成形方法では得られない強固な界面密着強度を有する複合成形品を簡単に経済的に効率良く生産することができる。しかも、本発明の複合成形品は、結晶性樹脂の持つ高剛性、良摺動性、耐薬品性、耐疲労性と、熱可塑性エラストマーの持つ柔軟性、ソフトタッチ感、透明性を合わせ持ち、成形品としてかかる特性の要求される自動車分野や電気・電子分野の多くの用途に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で用いた密着強度測定用の成形品を示す図で、(a) 一次成形品と二次成形品を接合した中央に接合部を持つ燃焼試験片形の複合成形品の斜視図、(b) は90° 剥離強度の試験状況を説明する図である。

【図2】 実施例2～3で用いた密着強度測定用の成形品を示す図で、一次成形品と二次成形品を接合した中央に接合部を持つ燃焼試験片形の複合成形品である。

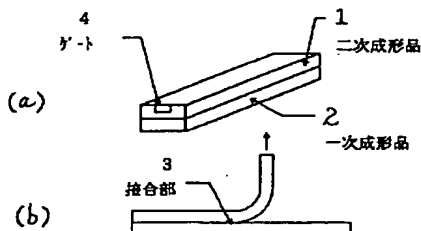
【図3】 実施例3の試験後の一次側成形品の接合部断面の偏光顕微鏡による構造観察結果を示す写真である。

【図4】 比較例4の試験後の一次側成形品の接合部断面の偏光顕微鏡による構造観察結果を示す写真である。

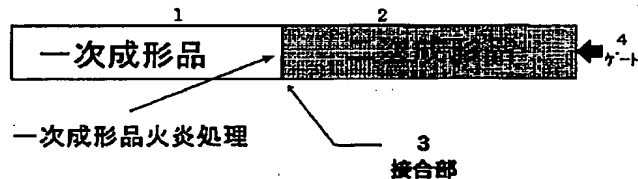
【符号の説明】

- 1 一次成形品
- 2 二次成形品
- 3 接合部
- 4 ゲート

【図1】



【図2】



【図4】



【図3】

